

<p>89-197229/27 A12 (A95)  <b>BRIDGESTONE TIRE KK (JAPS)</b>          21.11.87-JP-293113 (29.05.89) B60c-01 C08c-19/44 C08I-15  <b>Butadiene polymer compsn. for tyre - contg. butadiene polymer          having trans- 1,4-vinyl bonds and specified Mooney viscosity</b>  <b>C89-087495</b></p>	<p><b>BRID 21.11.87</b>          *JO 1135-847-A          A(4-B1E, 12-T1)</p>
<p>Full Patentees: Bridgestone Tire KK; Japan Synthetic Rubber.          Butadiene polymer compsn. for tyre contains butadiene polymer, at least 20 wt.% of which is the polymer bonded in non branch form by unfunctional or bifunctional tin cpds., having 70-90% of trans-1,4, vinyl bonds of 2-10%, and mooney viscosity (ML1+4, 100 deg. C) of 20-150.          Pref. butadiene polymer is polybutadiene or opt. styrene-butadiene copolymer having 40 wt.% of bonded styrene. The amt. of tin atm. comprising tin-carbon bond in butadiene polymer is at least 50 ppm.          USE/ADVANTAGE - The compsn. has good resistance against abrasion and good repulsive elasticity. The compsn. can be used for <u>tread, sidewall, belt, bead of various type of tyres.</u> (11pp Dwg.No. 0/0)</p>	

*p.16 of translation*

© 1989 DERWENT PUBLICATIONS LTD.  
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England  
 US Office: Derwent Inc., 1313 Dolley Madison Boulevard,  
 Suite 303, McLean, VA22101, USA  
*Unauthorised copying of this abstract not permitted.*

## ⑯ 公開特許公報 (A)

平1-135847

⑯ Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	厅内整理番号	⑯ 公開 平成1年(1989)5月29日
C 08 L 15/00	LAY	6770-4J	
// B 60 C 1/00		7634-3D	
C 08 C 19/44	MHU	7311-4J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑯ 発明の名称 タイヤ用ブタジエン系重合体組成物

⑯ 特願 昭62-293113

⑯ 出願 昭62(1987)11月21日

⑯ 発明者 服部 岩和 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑯ 発明者 鳴田 昇 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑯ 発明者 大嶋 昇 東京都中央区築地2丁目11番24号 日本合成ゴム株式会社  
内

⑯ 発明者 毛利 浩 東京都小平市小川東町3-4-8-205

⑯ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号

⑯ 出願人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

⑯ 代理人 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

## 明細書

## 〔産業上の利用分野〕

## 1. 発明の名称

タイヤ用ブタジエン系重合体組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1)少なくとも20重量%以上が1官能性または2官能性のスズ化合物によって非分岐状に結合された重合体で、トランス-1,4含量が70~90%、ビニル結合が2~10%、かつムーニー粘度(ML<sub>1+4</sub>、100°C)が20~150のブタジエン系重合体を必須成分とするタイヤ用ブタジエン系重合体組成物。

(2)ブタジエン系重合体が、ポリブタジエン、または結合スチレン含量が40重量%以下のスチレン-ブタジエン共重合体である特許請求の範囲第1項記載のタイヤ用ブタジエン系重合体組成物。

(3)ブタジエン系重合体のスズ-炭素結合からなるスズ原子含量が、50 ppm以上である特許請求の範囲第1項、または第2項記載のタイヤ用ブタジエン系重合体組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐摩耗性、反撥特性、および発熱性の改良されたタイヤ用ブタジエン系重合体組成物に関する。

## 〔従来の技術〕

従来から、タイヤトレッド用ゴム材料として、耐摩耗性、高破壊強力、低発熱性、低ころがり抵抗性、高ウェットスリップ抵抗性などが要求されてきたが、これらの諸特性を満足する単一なゴム材料はなく、種々のゴム材料がブレンドして用いられてきた。例えば、乗用車用タイヤトレッドゴムとしては、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体、リチウム系開始剤により重合された溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体などのスチレン-ブタジエン共重合体と、高シス含量または低シス含量のポリブタジエンとのブレンド組成物が広く用いられてきた。しかしながら、かかるブレンド組成物は、発熱性が大きく、反撥弾性が小さいため、ころがり抵抗特性の点で不充分であり、耐摩耗性も充分ではない。最近、低燃費タイヤ用ト

レッドゴム材料として、天然ゴムと高ビニル含量ポリブタジエンまたは中高ビニル含量のスチレン-ブタジエン共重合体とのブレンド物が提案されているが、ころがり抵抗特性、ウエットスキッド抵抗特性はそれなりに満足されているが、耐摩耗性の点では不充分である。さらに、乳化重合によるスチレン-ブタジエン共重合体およびポリブタジエン、アルフィン系触媒を用いて溶液重合して得られるスチレン-ブタジエン共重合体およびポリブタジエン、ならびに有機リチウム化合物および/または有機マグネシウム化合物と有機アルミニウム化合物とバリウム塩からなる触媒を用いて溶液重合して得られるスチレン-ブタジエン共重合体およびポリブタジエンなどの、高トランス含量のブタジエン系重合体は、ウエットスキッド特性、破壊特性、耐摩耗性が優れていることが知られ、タイヤトレッド用ゴムとして使用されているが、反撥弹性、発熱性などのタイヤのころがり抵抗に相関する特性の点で不充分であった。

このように、耐摩耗性、破壊特性が優れ、かつ

て非分岐状に結合され重合体（以下「非分岐状重合体」という）で、トランス-1, 4含量が70～90%、ビニル結合が2～10%、かつムーニー粘度（ML<sub>1+4</sub>、100°C、以下「ムーニー粘度」という）が20～150のブタジエン系重合体を必須成分とするタイヤ用ブタジエン系重合体組成物を提供するものである。

まず、本発明の組成物を構成するブタジエン系重合体は、1官能性または2官能性のスズ化合物によって非分岐状に結合された非分岐状重合体が20重量%以上、好ましくは30重量%以上であることが必要であり、20重量%未満では、全体としてスズ-炭素結合のスズ原子含量を50 ppm以上とすることはできず、加硫物の発熱性、反撥弹性が改良されない。

ここで、分岐状重合体の割合（すなわち、非分岐状重合体の割合）は、ゲルバーミエーションクロマトグラフ（GPC）によって分離する方法や、反応前後のGPCの分析結果を比較することによって求められる。

反撥弹性が大きく、発熱性の低いゴム状ブタジエン系重合体が要望されていた。

このため、高トランス含量のブタジエン系重合体を用いて、反撥弹性、発熱性を改良する試みとして、3官能性以上のハロゲン化スズ化合物を導入した分岐状の高トランス含量のスチレン-ブタジエン共重合体が知られているが（特開昭58-162601号公報）、3官能性以上のスズ化合物だけでは重合体中に導入されるスズ-炭素結合の割合が少なく、発熱性、反撥弹性の改良効果が不充分である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前記従来の技術的課題を背景になされたもので、得られる加硫物の破壊強力、耐摩耗性、反撥特性、発熱性の改良効果の大きいタイヤ用ブタジエン系重合体組成物を提供することを目的とする。

〔問題点を解決するための手段〕

すなわち、本発明は、少なくとも20重量%以上が1官能性または2官能性のスズ化合物によっ

また、本発明の組成物で使用されるブタジエン系重合体は、全体として（すなわち、非分岐状重合体+分岐状重合体）、トランス-1, 4含量が70～90%、好ましくは75～85%、ビニル含量が2～10%、好ましくは5～8%、かつムーニー粘度が20～150、好ましくは30～100である。

本発明で使用されるブタジエン系重合体のトランス-1, 4含量が70%未満であったり、ビニル含量が10%を超えると、生ゴムのトランス-1, 4結合連鎖による結晶量が少なくなり、その融点も-20°C以下になり、耐摩耗性、引張強さなどの加硫物性も改善されない。一方、ブタジエン系重合体のトランス-1, 4含量が90%を超えると、発熱性、反撥特性などの加硫物性が劣る。

また、ビニル含量が2%未満のブタジエン系重合体を得ることは、製造上困難である。

なお、ポリブタジエン部分の前記トランス-1, 4含量、ビニル含量は、用いられる触媒系の種類、重合温度、单量体中のビニル芳香族化合物

の含量などによって容易に制御することができる。

さらに、ブタジエン系重合体のムーニー粘度が20未満では、得られる組成物の耐摩耗性、反撲弾性、発熱性などの加硫物性に劣り、一方150を超えると加工性が悪化する。

なお、本発明の組成物で使用されるブタジエン系重合体は、全体として（すなわち、非分岐状重合体+分岐状重合体）、スズ-炭素結合からなるスズ原子の含量が好ましくは50ppm以上、さらに好ましくは70～500ppmであり、50ppm未満では、加硫物の発熱性、反撲弾性が不充分となる。ここで、スズ原子の含量は、原子吸光分析法によって容易に求めることができる。

また、ブタジエン系重合体のGPCによって測定される重量平均分子量( $M_w$ )と数平均分子量( $M_n$ )との比( $M_w/M_n$ )は、1.3～3.5、好ましくは1.3～2.5であることが、得られる組成物の反撲特性、発熱性などの加硫物性の面で好ましい。

さらに、本発明で使用されるブタジエン系重合

体には、1,3-ブタジエンのほかに、ステレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -ブチルスチレン、ビニルナフタレンなどのビニル芳香族化合物のほか、ビニルビリジン、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル、メチル(メタ)アクリレート、アクリル酸エステルなどを40重量%以下、好ましくは得られる組成物の破壊強力、反撲弾性、発熱性などの加硫物性の点から30重量%以下程度共重合することが可能であり、好ましくはビニル芳香族化合物、特にステレンが最も好ましい。

ここで、本発明で使用されるブタジエン系共重合体として、芳香族ビニル化合物と1,3-ブタジエンとの共重合体の場合、該共重合体としては、芳香族ビニル化合物が均一に分布したランダムな共重合体でも、また分子鎖末端に偏在した不完全ランダム共重合体であってもよいが、少なくともI. M. Kolthoffらの酸化分解法(J. Polymer Sci., 1, 429 (1946))によって測定されるブロック状ポリ芳香族化合物

含量が、結合芳香族ビニル化合物中、10重量%以下、好ましくは5重量%以下であり、長鎖ブロック状ポリ芳香族化合物が10重量%を超えると加硫物の反撲弾性、発熱性の低下をもたらす。

以上のブタジエン系重合体は、1,3-ブタジエン単独、または1,3-ブタジエンと例えばビニル芳香族化合物とを、例えば有機バリウム、有機ストロンチウムおよび有機カルシウムの群から選ばれた少なくとも1種の触媒系を重合触媒として、炭化水素溶媒中で重合し、得られる活性末端を有するリビング重合体に、1官能性または2官能性のスズ化合物を反応させることによって得られる。

ここで、前記触媒系としては、以下のものを挙げることができる。

①特公昭62-35,401号公報記載のバリウム、ストロンチウムもしくはカルシウムのアルコラート、有機アルミニウム化合物、および有機マグネシウム化合物からなる触媒。

②特公昭62-21,002号公報、あるいは特公昭56-45,401号公報記載のバリウムア

ルコラート、および有機リチウムからなる触媒。③特公昭60-2,323号公報、あるいは特開昭56-157,409号公報記載のバリウム、ストロンチウムもしくはカルシウムと有機アルミニウムとの複合錯体と、ルイス塩基またはリチウムアルコラートもしくはリチウムフェノラートからなる触媒。

④特公昭57-34,843号公報記載の有機リチウム/バリウムのアルコラートまたはフェノラート/有機アルミニウム/ジエチレングリコールモノアルキルエーテルのリチウム、または2-N-ジアルキルアミノエタノールのリチウム塩からなる触媒。

⑤特公昭52-30,543号公報、特開昭56-157,411号公報、または特開昭56-157,410号公報記載の有機リチウム/バリウムのアルコラートもしくはフェノラート、またはカルボン酸などの塩/有機アルミニウムまたは有機亜鉛からなる触媒。

⑥特開昭56-11,296号公報、または特公

昭60-26, 406号公報記載のバリウムのアルコラートもしくはフェノラート、有機リチウム、有機マグネシウム、および有機アルミニウムからなる触媒。

⑦特公昭52-48, 910号公報、または特開昭50-123, 628号公報記載のバリウムアルコラートと有機マグネシウムからなる触媒。

本発明に使用されるブタジエン系重合体を製造する際に使用される前記触媒系は、特に好ましくは(a)有機マグネシウム化合物および/または有機アルカリ金属化合物(以下「(a)成分」という)、(b)有機アルカリ土類金属化合物(ただし、有機マグネシウム化合物を除く、以下「(b)成分」という)、ならびに(c)有機アルミニウム化合物(以下「(c)成分」という)を主成分とする。

まず、(a)成分の一方の化合物である有機マグネシウム化合物としては、ジアルキルマグネシウム化合物、ジアリルマグネシウム化合物、アルキルマグネシウムハライドを挙げることができ、具体的にはジメチルマグネシウム、ジプロピルマグネ

ゼンジリチウム、ナトリウムナフタレン、カリウムナフタレン、リチウムナフタレンなどを挙げることができる。

これらの(b)成分である有機マグネシウム化合物あるいは有機アルカリ金属化合物は、それぞれ単独で、あるいは混合して用いることができる。

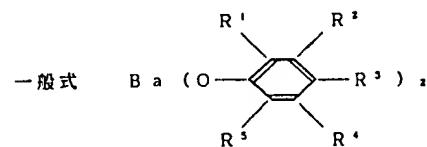
(b)成分の使用量は、ブタジエン系重合体の分子量、ムーニー粘度によって異なるが、通常、单量体100gあたり0.05~1.0ミリモル、好ましくは0.1~8ミリモルである。

また、(c)成分として用いられる有機アルカリ土類金属化合物(前記マグネシウム化合物を除く)としては、バリウム、カルシウム、またはストロンチウムの有機金属化合物であり、具体的にはバリウムジメトキシド、バリウムジエトキシド、バリウムジイソプロポキシド、バリウムジn-ブトキシド、バリウムジsec-ブトキシド、バリウムジt-ブトキシド、バリウムジ(1,1-ジメチルプロポキシド)、バリウムジ(1,2-ジメチルプロポキシド)、バリウムジ(1,1-ジメ

シウム、ジブチルマグネシウム、エチルブチルマグネシウム、エチルヘキシルマグネシウム、ジヘキシルマグネシウム、ジオクチルマグネシウム、ジデシルマグネシウム、ジドデシルマグネシウム、ジシクロヘキシルマグネシウム、ジシクロベンチルマグネシウム、ジフェニルマグネシウム、ジトリルマグネシウム、エチルマグネシウムプロミド、エチルマグネシウムクロリド、アリルマグネシウムプロミド、プロピルマグネシウムプロミド、n-ブチルマグネシウムクロリド、フェニルマグネシウムプロミド、フェニルマグネシウムアイオダイドなどである。

また、(a)成分の他方の化合物である有機アルカリ金属化合物としては、エチルリチウム、プロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、t-ブチルリチウム、ヘキシルリチウム、1,4-ジリチオブタン、ブチルリチウムとジビニルベンゼンとの反応物などのアルキルリチウム、アルキレンジリチウム、フェニルリチウム、スチルベンジリチウム、イソプロペニルベン

チルブトキシド)、バリウムジ(1,1-ジメチルベントキシド)、バリウムジ(2-エチルヘキサノキシド)、バリウムジ(1-メチルヘプトキシド)、バリウムジフェノキシド、バリウムジ(p-メチルフェノキシド)、バリウムジ(p-ブチルフェノキシド)、バリウムジ(o-メチルフェノキシド)、バリウムジ(p-オクチルフェノキシド)、バリウムジ(p-ノニルフェノキシド)、バリウムジ(p-ドデシルフェノキシド)、バリウムジ(α-ナフトキシド)、バリウムジ(β-ナフトキシド)、バリウム(o-メトキシフェノキシド)、バリウムジ(m-メトキシフェノキシド)、バリウムジ(p-メトキシフェノキシド)、バリウム(o-エトキシフェノキシド)、バリウムジ(4-メトキシ-1-ナフトキシド)などのバリウム化合物を挙げることができ、



(ただし、 $R^1 \sim R^3$  は水素原子または炭素数1～20のアルキル基またはアルコシキル基である)が性能上好ましい。さらには、バリウム1原子あたりアルコキシド基またはフェノキシド基の0.1～0.5当量がヒドロキシ基で置換した部分加水分解物も用いられる。

また、(b)成分としては、前記バリウム化合物に対応するカルシウム化合物あるいはストロンチウム化合物を挙げることができる。

(b)成分の使用量は、(a)成分として使用されるマグネシウム化合物、あるいは有機アルカリ金属化合物の金属原子1グラム原子あたり、0.01～2.0当量、好ましくは0.1～1.0当量である。

さらに、(c)成分である有機アルミニウム化合物は、一般式  $A \& R^4 R^5 R^6$  (ここで、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は同一または異なり、水素原子または炭素数1～8の炭化水素基であり、全てが水素原子ではない)で表される化合物であり、具体的にはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリ

ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリクロヘキシルアルミニウム、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、エチルアルミニウムジハイドライド、プロピルアルミニウムジハイドライド、イソブチルアルミニウムジハイドライドなどが挙げられる。

(c)成分の使用量は、(a)成分として使用されるマグネシウム化合物、あるいは有機アルカリ金属化合物の金属原子1グラム原子あたり、0.02～2.0当量、好ましくは0.5～1.0当量である。

触媒成分として、前記(a)、(b)、(c)成分のほかに、必要に応じて共役ジエンを(a)成分1モルあたり、0.05～2.0モルの割合で用いてもよい。

触媒調製に用いる共役ジエンは、イソブレン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエンなどが用いられる。触媒成分としての共役ジエンは必須ではないが、これを併用することにより触媒成

分の触媒活性が一段と向上する。

触媒を調製するには、例えば不活性の有機溶媒に溶解した(a)～(c)成分、さらに必要に応じて共役ジエンを反応させることとなる。その際、各成分の添加順序は、任意でよい。これらの各成分は、あらかじめ混合、反応させ、熟成させることが重合活性の向上、重合開始誘導期間の短縮の意味から好ましいが、重合に際し溶媒および单量体中に直接触媒各成分を順次添加してもよい。

重合溶媒としては、不活性の有機溶媒であり、例えばベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素溶媒、n-ペンタン、n-ヘキサン、ヘプタン、n-ブタン、2-メチル-ブテン-1、2-メチル-ブテン-2などの脂肪族炭化水素溶媒、メチルシクロヘキサン、シクロヘキサンなどの脂環族炭化水素溶媒およびこれらの混合物が使用できる。

重合温度は、通常、30℃～150℃で、好ましくは高い重合活性と重合活性末端の失活を防ぐために50～100℃である。重合反応は、回分

式でも、連続式でもよい。また、重合反応は、等温重合でも断然重合でも可能である。

なお、溶媒中の单量体濃度は、通常、5～50重量%、好ましくは10～35重量%である。

また、重合体を製造するために、本発明の触媒系および重合体を失活させないために、重合系内に酸素、水あるいは炭酸ガスなどの失活作用のある化合物の混入を極力なくすような配慮が必要である。

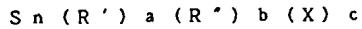
本発明では、まずこのようにして触媒系を用いて不活性有機溶媒中でブタジエン系重合体のリビング重合体を生成させる。

本発明の組成物は、このようにして得られるブタジエン系重合体のリビング活性末端を有する重合体に、必要に応じてジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメトキシベンゼン、エチレングリコールジブチルエーテル、ビリジン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミンなどのエーテル類や第3級アミンなどを添加したのち、1官能性または2官能性の

スズ化合物を反応させることによって、一部または大部分を非分岐状のスズ付加体となしたブタジエン系重合体を配合してなるものである。

この変性により、反撗弾性、耐摩耗性、発熱特性、機械的特性の改良効果が得られる。

本発明において使用される1官能性または2官能性のスズ化合物としては、下記一般式で表すことができる。



(式中、R'はアルキル基、R''はアリール基またはベンジル基、Xはハロゲン原子、アルコキシ基およびカルボキシ基の群から選ばれた少なくとも1種の官能基、a、b、cは0または1以上の整数、 $a + b + c = 4$ 、cは1または2、 $a + b > 2$ である。)

かかるスズ化合物としては、例えばトリフェニルスズクロライド、ジフェニルスズジクロライド、トリ- $\alpha$ -トリルスズクロライド、トリ- $m$ -トリルスズクロライド、トリフェニルスズプロマイド、トリベンジルスズクロライド、ジベンジルス

1.0当量、好ましくは0.5～5当量の範囲で添加することによりブタジエン系重合体中、非分岐状重合体の割合を20重量%以上となすことができ、0.2当量未満では得られる加硫物の発熱性、反撗弾性が不充分であり、一方2.0当量を超えると未反応のスズ化合物が多くなり、加硫物の発熱性、反撗弾性の低下をもたらす。

なお、本発明のブタジエン系重合体としては、前記(a)成分中のマグネシウム原子あるいはアルカリ金属原子1g原子当量あたり、ハロゲン原子を基準として0.2当量未満の範囲で3官能性以上の分岐剤を添加することにより、分岐状の重合体を含ませることもできる。

かかる3官能性以上の分岐剤としては、四塩化スズ、モノブチル三塩化スズ、四塩化ケイ素、アジピン酸ジエチル、ジビニルベンゼン、四塩化ゲルマニウム、エボキシ化大豆油、トリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナートなどを挙げることができ、好ましくは生成後の重合体中に炭素-スズ結合を含む四塩化スズ、モノ

ジクロライド、ベンジルフェニルスズジクロライド、トリブチルスズクロライド、ジブチルスズジクロライド、トリメチルスズクロライド、ジメチルスズジクロライド、トリブチルスズプロマイド、トリフェニルスズフェノキシド、トリフェニルスズステアレート、トリフェニルスズラウレート、トリフェニルスズオクトエート、トリフェニルスズオレエート、ジフェニルスズジラウレート、ジフェニルスズジステアレート、ジフェニルスズジオクトエート、ジフェニルスズジオレエート、トリブチルスズステアレート、トリブチルスズラウレート、トリブチルスズオクトエート、ジブチルスズジステアレート、ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジオクトエート、ジオクチルスズジステアレート、ジオクチルスズジラウレートなどを挙げることができ、これらのスズ化合物は単独でも、あるいは併用することもできる。

これらのスズ化合物は、前記(a)成分中のマグネシウム原子あるいはアルカリ金属原子1g原子当量あたり、ハロゲン原子を基準として0.2～

ブチル三塩化スズを挙げることができる。

前記ブタジエン系重合体のリビング重合体とスズ化合物との反応温度は、通常、室温～120℃、好ましくは50～100℃、また反応時間は、通常、数秒～数時間である。

反応終了後、重合体溶液中にスチームを吹き込んで溶媒を除去するか、あるいはメタノールなどの貧溶媒を加えてブタジエン系重合体を凝固したのち、熱ロールもしくは減圧下で乾燥して本発明で使用されるブタジエン系重合体を得ることができる。

また、重合体溶液を直接減圧下で溶媒を除去してブタジエン系重合体を得ることもできる。

本発明の組成物は、前記ブタジエン系重合体を単独で、または他の合成ゴムもしくは天然ゴムとブレンドして原料ゴムとして配合し、必要ならばプロセス油で油展し、次いで充填剤であるカーボンブラック、加硫剤、加硫助剤（および加工助剤）、ならびに加硫促進剤などの通常の加硫ゴム配合剤を加えてなるものである。

この場合、本発明で配合される前記ブタジエン系重合体の優れた特徴を発現するためには、本発明のブタジエン系重合体は、原料ゴム中に 20 重量%以上、好ましくは 30 重量%以上含有させることが必要である。

ブレンドして用いられるその他の合成ゴムとしては、シス-1, 4-ポリイソブレンをはじめ、乳化重合スチレン-ブタジエン共重合体、溶液重合スチレン-ブタジエン共重合体、低シス-1, 4-ポリブタジエン、高シス-1, 4-ポリブタジエン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、クロロブレン、ハロゲン化ブチルゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム (N B R) などを挙げることができる。

また、油展に使用されるプロセス油としては、例えばパラフィン系、ナフテン系、アロマチック系などを挙げることができるが、引張強度、耐摩耗性を重視する用途にはアロマチック系が、反撗弾性、低温特性を重視する用途にはナフテン系ないしパラフィン系が用いられ、その使用量は、原

料ゴム 100 重量部に対して 0 ~ 80 重量部、好ましくは 20 ~ 60 重量部であり、80 重量部を超えると加硫ゴムの引張強度、反撗弾性が著しく低下する。

また、カーボンブラックとしては、H A F、I S A F、F E Fなどのカーボンブラックであり、好ましくはヨウ素吸着量 (I A) が 60 mg/g 以上、かつジブチルフタレート吸油量 (D B P) が 80 ml/100 g 以上のカーボンブラックが用いられる。かかるカーボンブラックの使用量は、原料ゴム 100 重量部に対して 35 ~ 100 重量部、好ましくは 40 ~ 80 重量部であり、35 重量部未満では加硫物の引張強度、耐摩耗性などが充分でなく、一方 100 重量部を超えると反撗弾性、発熱性などの低下をもたらす。

さらに、加硫剤としては、イオウが用いられ、その使用量は、原料ゴム 100 重量部に対して 0.1 ~ 3 重量部、好ましくは 0.5 ~ 2 重量部であり、0.1 重量部未満では加硫ゴムの引張強度、耐摩耗性、反撗弾性が低下し、一方 3 重量部

を超えると硬くなりゴム弾性が失われる。

さらに、加硫助剤および加工助剤としては、一般にステアリン酸が用いられ、その使用量は、原料ゴム 100 重量部に対して 0.5 ~ 5 重量部である。

さらに、加硫促進剤は、特に限定されるものではないが、好ましくは M (2-メルカプトベンゾチアゾール)、D M (ジベンゾチアジルジサルファイド)、C Z (N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド)などのスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などの加硫促進剤を挙げることができ、その使用量は、原料ゴム 100 重量部に対して 0.05 ~ 2 重量部である。

本発明の組成物には、必要に応じてカーボンブラック以外のシリカ、炭酸カルシウム、酸化チタンなどの充填剤、酸化亜鉛、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤などの添加剤を配合することもできる。

また、本発明の組成物は、ロール、インターナルミキサーなどの混練り機を用いて混練りするこ

とによって得られ、成形加工後、130 ~ 200 °C の温度で所定時間、加硫を行い、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカース、サイドウォール、ピート部分などのタイヤ用途のほか、ホース、ベルト、靴底、窓枠、シール材、防振ゴム、その他の工業用品などの用途にも用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

#### (作用)

本発明のブタジエン系重合体組成物の加硫物が、発熱性、反撗弾性に優れ、かつ耐摩耗性に優れる理由は必ずしも明確ではないが、スズ-炭素結合からなる重合体を多く含み、これが混練り過程で切断され、重合体とカーボンブラックとの相互作用を強め、さらに本発明に使用されるブタジエン系重合体が、高トランスで、低ビニルであるため、分子鎖が高度に伸長されたとき、延伸結晶によるヒステリシスロスがあるためと推定される。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例を挙げてさらに具体的に

説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に何ら制約されるものではない。

なお、実施例中、部および%は、特に断らない限り、重量部および重量%を意味する。

また、実施例中の各種の測定は、下記の方法に従った。

ムーニー粘度は、予熱1分、測定4分、温度100°Cで測定した (JIS K 6300に準じた)。

重合体のミクロ構造は、赤外吸収スペクトル法(モレロ法)によって求めた。

分歧状重合体の割合(すなわち、非分歧状重合体の割合)は、触媒系により重合された直後のリビング重合体とスズ化合物との反応前後のムーニー粘度の変化、あるいは数平均分子量数千のモデル反応を行い、GPC分析と赤外分析で確認を行った。

重合体中のスズ原子含量は、原子吸光分析法によって求めた。

加硫物の物性評価は、原料ゴムを用い、下記に

した。

反撗弾性は、ダンロップトリプソメーターを用いて、80°Cでの反撗弾性を用いた。

ランボーン摩耗指数は、ランボーン型摩耗試験機を用い、負荷荷重が4.5kg、スリップ率が25%、摩耗量が20mg/分、また測定温度は室温とした。指数が大きいほど、耐摩耗性は良好である。

内部損失(tan δ)は、米国、レオメトリック社製の動的スペクトロメーターを使用し、引っ張りの動歪み0.1%、周波数10Hz、50°Cの条件で測定した。

実施例1～7および比較例1～3

攪拌機、ジャケット付きの内容積7ℓの乾燥した反応器を窒素置換し、あらかじめ精製乾燥したシクロヘキサン1,500g、1,3-ブタジエン350g、ステレン150gを仕込んだ。

あらかじめ、ジブチルマグネシウム、トリエチルアルミニウムおよびジイードトキシバリウムを第1表に示す量で、80°C、20分間熟成した触

示す配合处方に従って、230ccブランダーおよび6インチロールで混練り配合したのち、145°Cで18分間加硫を行った加硫物を用いて各種測定を行った。

配合处方	(部)
原料ゴム	100
カーボンブラック (HAF)	50
ステアリン酸	2
亜鉛華	3
老化防止剤 (810NA) **	1
~ (TP) **	0.8
加硫促進剤 (DPC) **	0.6
~ (DM) **	1.2
イオウ	1.5

\*1) N-フェニル-N'-(イソプロピル-p-フェニレンジアミン  
\*2) ソジウム-ジブチルジオカーバメート  
\*3) ジフェニルグアニジン  
\*4) ジベンゾチアジルジスルフィド

引張特性は、JIS K 6301に従って測定

媒を前記反応器に仕込み、70°Cで3時間重合を行ったところ、重合体の転化率は約83%に達した。この時点で、重合体溶液にテトラヒドロフランを10ミリモル添加し、次いで第1表に示す1官能性または2官能性のスズ化合物を添加し、70°Cで1時間反応させた。

次いで、重合体溶液に2,6-ブチルp-クレゾールを、重合体100g当たり、0.5g相当量添加したのち、スチームストリッピングにより溶媒を除去し、110°Cのロールで乾燥し、重合体A～E(実施例1～5)、および重合体F～G(比較例1～2)を得た。重合結果を第1表に示す。

次いで、重合体A～G単独(実施例1～5、比較例1～2)、重合体A70部に天然ゴム(RS S1号、以下「NR」という)30部をブレンドした原料ゴム(実施例6)、重合体A70部に乳化重合ステレン-ブタジエン共重合体ゴム(日本合成ゴム製、JSR SBR1500)、結合ステレン含量=23.5%、ムーニー粘度=5.2、

以下「E-SBR」という) 30部をブレンドした原料ゴム(実施例7)、あるいは溶液重合ステレン-ブタジエン共重合体ゴム(旭化成工業製、タフデン1000R、結合スチレン含量=18%、トランス-1,4含量=52%、ビニル含量=13%、シス-1,4含量=35%、ムーニー粘度=45、以下「S-SBR」という)を単独で使用し、前記配合処方に従い、230ccブレベンダーおよび6インチロールで混練り配合したのち、145°Cで18分間加硫を行った加硫物を用いて各種の測定を行った。結果を第3表に示す。

## 実施例8~11および比較例4

攪拌機、ジャケット付きの内容積7ℓの乾燥した反応器を窒素置換し、あらかじめ精製乾燥したクロヘキサン1,500g、第3表に示すスチレン全量、および1,3ブタジエンの1/2を仕込んだ。実施例8~10は、残りの1,3-ブタジエンを重合開始後30分から1.3g/分の割合で供給した。また、実施例11は、1,3-ブタジエンを全量、重合開始時に仕込んだ。

次に、バリウムジノニルフェノキシド1.1ミリモルとトリエチルアルミニウム4.4ミリモルを反応させ、この溶液にn-ブチルリチウム3.3ミリモルとN,N-ジエチルアミノエタノールのリチウム塩2.2ミリモルを反応させたものを添加し、80°C、1時間熟成した。このようにして得られた触媒を、前記反応器に仕込み、70°Cで3時間重合を行った。重合体の転化率を、第3表に示す。この重合体溶液に四塩化スズ0.1ミリモルとトリフェニルスズ0.5ミリモルを添加し、70°Cで20分間反応させた。

以下、実施例1~5と同様に実施し、重合体H~K(実施例8~11)、重合体J(比較例4)を得た。重合体の分析結果を第3表に、加硫物の物性を第4表に示す。

なお、原料ゴムは、いずれも実施例8~11、あるいは比較例4で得られた重合体70部に、乳化重合SBR(JSR SBR 1500、以下単に「SBR」という)30部をブレンドしたもの用いた。

第1表

	重合体 名称	触媒の種類/量(ミリモル)				重合 転化率 (%)	スズ化合物の種類 /量(ミリモル)	ムーニー 粘度	結合スチレン (%)	重合体のミクロ構造(%)		スズ原子の 含量 (ppm)	非分散性 重合体の 割合(%)
		ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	ジ- t-ブ ト キ シ バ リ ウ ム	0.8		トリフェニルスズ クロライド 0.84			82	6	210	100
実施例12	B	ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	ジ- t-ブ ト キ シ バ リ ウ ム	0.8	83	トリブチルスズ クロライド 0.84	50	15	82	6	210	100
実施例13	C	ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	バリウムジ ニルフェノキ シド/0.84	0.8	80	ジブチルスズジラ ウレート 0.84	51	15	81	6	230	85
実施例14	D	ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	ジ- t-ブ ト キ シ バ リ ウ ム	0.9	88	トリフェニルスズ クロライド/0.6 四塩化スズ/0.1	59	17	84	6	180	85
実施例15	E	ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	ジ- t-ブ ト キ シ バ リ ウ ム	0.8	83	トリフェニルスズ クロライド 0.30	59	15	82	6	80	100
比較例11	F	ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	ジ- t-ブ ト キ シ バ リ ウ ム	0.8	83	トリフェニルスズ クロライド 0.15	59	15	82	6	40	100
比較例12	G	ジブチル マグネシウム	トリエチル アルミニウム	ジ- t-ブ ト キ シ バ リ ウ ム	0.9	88	四塩化スズ 0.1	57	17	83	6	25	80

第2表

原料ゴム種類/部	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
配合物ムーニー粘度	A/100	B/100	C/100	D/100	E/100	A/70 NR/30	A/70 E-SBR/30	F/100	G/100	S-SBR /100
加硫物の物性 300%モジュラス (kg·f/cm <sup>2</sup> )	168	166	166	160	165	159	158	163	162	169
引張強さ (kg·f/cm <sup>2</sup> )	260	260	260	260	257	290	270	249	249	220
伸び (%)	480	485	480	490	480	530	510	460	440	380
反発弹性 (%)	76	77	77	75	76	76	74	73	73	71
ランボーン摩耗指数 tan δ	130	131	135	129	125	125	130	110	110	100
	0.097	0.094	0.096	0.095	0.099	0.092	0.098	0.112	0.110	0.125

第3表

重合体 名称	仕込みモノマー量 (g)	重合 率 (%)		ムーニー 粘度	結合スチレン (%)	重合体のミクロ構造 (%)		スズ原子の 含量 (ppm)	分子量分布 (Mw/ Mn)	非分岐状 重合体の 割合 (%)
		スチレン	1,3-ブタジエン			トランス-1,4	ビニル			
実施例8	H	100	400	93	45	15	78	7	150	1.9
実施例9	I	150	350	90	49	26	76	7	155	2.0
実施例10	J	225	275	81	52	35	75	8	170	2.1
実施例11	K	0	500	97	40	0	82	7	140	1.9
比較例4	L	270	230	75	58	42	75	7	170	2.1

第4表

	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	比較例4
原料ゴム種類/部	H/70 SBR/30	I/70 SBR/30	J/70 SBR/30	K/70 SBR/30	L/70 SBR/30
配合物 ムーニー粘度	105	110	114	99	119
加硫物の物性 300%モジュラス (kg·f/cm <sup>2</sup> )	165	174	180	145	180
引張強さ (kg·f/cm <sup>2</sup> )	260	270	275	230	270
伸び (%)	480	440	420	490	380
反発弹性 (%)	77	76	75	79	73
ランボーン摩耗 指数	130	125	120	140	105
tan δ	0.093	0.097	0.102	0.085	0.110

## (発明の効果)

本発明のタイヤ用ブタジエン系ゴム組成物は、高トランス-1,4結合のブタジエン系重合体に特定量のスズ化合物が付加した変性重合体を含む組成物であり、耐摩耗性や反発弹性が良好である。

このため、本発明のゴム組成物は、乗用車用タイヤ、トラック・バス用タイヤなどの各種タイヤのトレッドをはじめ、サイドウォール、ベルト、ピード部に好適に用いられる。

特許出願人 日本合成ゴム株式会社

同 株式会社ブリヂストン

代理人 弁理士 白井 重隆

第1頁の続き

②発明者 藤巻 達雄 東京都東村山市富士見町3-2-3-613  
②発明者 濱田 達郎 東京都東村山市秋津町1-13-3-304

手続補正書（自発）

昭和63年6月13日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第293113号

2. 発明の名称

タイヤ用ブタジエン系重合体組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

以上

住所 東京都中央区築地二丁目11番24号

名称 (417) 日本合成ゴム株式会社

代表者 朝倉 龍夫

住所 東京都中央区京橋一丁目10番1号

名称 (527) 株式会社ブリヂストン

代表者 家入 昭

4. 代理人 郵便番号107

住所 東京都港区赤坂2-17-54

パレロワイヤル赤坂No.1 315号室

電話 03(584)1664

氏名 (8522) 弁理士 白井 重隆



Code: PTO 98-3177

Japanese Kokai Patent Application  
No. Hei 1[1989]-135847

A BUTADIENE POLYMER COMPOSITION FOR TIRE

Iwakazu Hattori, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. JUNE 15, 1998  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT APPLICATION  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 1[1989]-135847

Int. Cl.<sup>4</sup>:

C 08 L 15/00  
B 60 C 1/00  
C 08 C 19/44

Sequence Nos. for Office Use:

6770-4J  
7634-3D  
7311-4J

Application Nos.:

Sho 62 (1987)-293113

Application Date:

November 21, 1987

Publication Date:

May 29, 1989

No. of Claims:

(Total of 11 pages)

Examination Request:

Not requested

A BUTADIENE POLYMER COMPOSITION FOR TIRE

[Taiyayo butajienkei jugobutsu soseibutsu]

Inventors:

Iwakazu Hattori, et al.

Applicants:

Japan Synthetic Rubber  
Co.,  
Bridgestone Co.,

Claims

1. A butadiene polymer composition for tires, which contains, as an essential component, a butadiene polymer with trans-1,4- contents of 70-90%, vinyl bonds of 2-10%, and Mooney viscosity (ML<sub>1+4</sub>, 100 °C) of 20-150, wherein at least 20 wt% of the above polymer is the unbranched polymer which is connected by the monofunctional or difunctional tin compound.

2. A butadiene polymer composition for tire as described in Claim 1, wherein the butadiene polymer is polybutadiene or styrene-butadiene copolymer with amounts of bonded styrene being 40 wt% or less.

3. A butadiene polymer composition for tire as described in Claim 1 or 2, wherein the amounts of tin atoms in the polymer which form tin-carbon bonds are 50 ppm or higher.

Detailed explanation of the invention

## Area of industrial application

This invention is related to a butadiene polymer composition for tire with improved abrasion resistance, resilience, and heat generation.

## Prior art

In the past, as a rubber materials for tire tread, properties such as high abrasion resistance, high break strength, low heat generation, low rolling friction, and high wet skid resistance have been required. However, no single rubber material

satisfies all of the above requirements. Therefore, blends of several kinds of rubber material have been used. For example, as a rubber for tire tread for passenger cars, blends of styrene-butadiene copolymer prepared by emulsion polymerization or solution polymerization using lithium-based initiator, and polybutadiene with high cis or low cis contents has been widely used. However, properties of these blend compositions are insufficient in that they exhibit low rolling resistance due to high heat generation, and low resilience, in addition to low abrasion resistance. Recently, as a tread rubber material for a tire of low fuel consumption, a blend of natural rubber, and polybutadiene with high vinyl contents or styrene-butadiene copolymer with medium or high vinyl contents has been suggested. Although this blend exhibits satisfactory rolling friction property, and wet skid resistance property, this blend exhibits insufficient abrasion resistance. Butadiene polymers with high trans contents, such as styrene-butadiene copolymer, and polybutadiene obtained by emulsion polymerization, styrene-butadiene copolymer, and polybutadiene obtained by solution polymerization using alfin catalyst, and styrene-butadiene copolymer, and polybutadiene obtained by solution polymerization using organic lithium compound, and/or an organic magnesium compound with an organic aluminum compound, and barium salt, are known to exhibit excellent wed skid properties, break strength, and abrasion resistances, and are used as rubber for tire tread. However, this rubber exhibits insufficient resilience, and heat generation which are related to rolling friction of tire.

As described above, a rubber-like butadiene polymer exhibiting excellent abrasion resistance, and break strength, as

well as high resilience, and low heat generation has been awaited.

As an attempt to improve resilience, and heat generation of butadiene polymers with high trans contents, a branched styrene-butadiene copolymer with high trans contents containing a halogenated tin compound with a functionality of 3 or higher has been suggested (Kokai Patent Application Sho 58[1983]-162601). However, the above mentioned polymer exhibits an insufficient properties upon heat generation, and resilience due to low contents of tin-carbon bonds introduced in the polymer by the tin compound with a functionality of 3 or more.

#### Problems to be solved by this invention

This invention has been initiated based on the background of the above mentioned technical problems which the prior art has faced, and intends to give a butadiene polymer composition for tires, exhibiting high break strength, abrasion resistance, resilience, and low heat generation when vulcanized.

#### Means to solve the problems

This invention gives a butadiene polymer composition for tires, which contains, as an essential component, a butadiene polymer with trans-1,4- contents of 70-90%, vinyl bonds of 2-10%, and a Mooney viscosity ( $ML_{1+4}$ , 100 °C, which will be called 'Mooney viscosity' below) of 20-150, in which at least 20 wt% of the above polymer is the unbranched polymer which is connected by the monofunctional or difunctional tin compound (called 'unbranched polymer' below).

It is necessary that the butadiene polymer, which is a component of the rubber composition of this invention, contains unbranched polymers connected by the monofunctional or difunctional tin compound of 20 wt% or more, preferably 30 wt% or more. When below 20 wt%, the polymer cannot contain tin atoms in the form of tin-carbon bonds of 50 ppm or more, meaning that the heat generation and resilience of the vulcanized product, cannot be improved.

The ratio of a branched polymer (that is, the ratio of an unbranched polymer) can be measured by the separation by gel-permeation chromatography (GPC) or the comparison of GPC analysis before, and after the reaction.

Also, the butadiene polymer used in the composition of this invention contains trans-1,4 of 70-90%, preferably 75-85%, and vinyl of 2-10%, preferably 5-8% as a total (that is, an unbranched polymer + a branched polymer), with Mooney viscosity of 20-150, preferably 30-100.

When the trans contents of the butadiene polymer used in this invention is less than 70% or the vinyl contents exceeds 10%, crystallization due to trans-1,4 bonds of the raw rubber slows down, and the melting point sinks below -20 °C, which results in no observable improvement in abrasion resistance, and tensile strength of the vulcanized product. On the other hand, when the trans-1,4 contents of the butadiene polymer exceeds 90%, the heat generation and resilience properties of the vulcanized product can deteriorate.

Also, it is difficult to manufacture the butadiene polymer with a vinyl content of less than 2%.

The trans-1,4 contents, and vinyl contents of the polybutadiene can easily be controlled by the type of catalysts,

the polymerization temperature, and the amount of vinyl aromatic compounds.

When the Mooney viscosity of the butadiene polymer is less than 20, the obtained composition exhibits inferior properties, such as abrasion resistance, resilience, and heat generation, when vulcanized. When the value exceeds 150, the processability deteriorates.

The butadiene polymer used in the composition of this invention contains tin atoms (in form of tin-carbon bonds) of preferably 50 ppm or more, preferably 70-500 ppm in total (that is, an unbranched polymer + a branched polymer). When the amount is less than 50 ppm, the vulcanized product shows insufficient heat generation, and resilience. The contents of tin atoms can easily be measured by the atomic absorption spectroscopy method.

The ratio of weight-average molecular weight ( $M_w$ ), and number-average molecular weight ( $M_n$ ) of the butadiene polymer, measured by GPC, is 1.3-3.5, preferably 1.3-2.5 in terms of resilience, and heat generation of the vulcanized product.

The butadiene polymer used in this invention can be a copolymer of 1,3-butadiene with vinyl aromatic compounds such as styrene,  $\alpha$ -methylstyrene,  $p$ -methylstyrene,  $o$ -methylstyrene, and  $p$ -butylstyrene, vinylnaphthalene, vinylpyridine, acrylonitrile, methyl (meth)acrylate, and other acrylic acid esters of 40 wt% or less, preferably 30 wt% or less concerning break strength, resilience, and heat generation of the vulcanized product. Preferred comonomers are vinyl aromatic compounds, especially styrenes.

When the butadiene copolymer used in this invention is the copolymer of the aromatic vinyl compound, and 1,3-butadiene, the copolymer can be a random copolymer in which aromatic vinyl

compounds are uniformly distributed in the polymer chain or an incomplete random copolymer in which the above compounds are localized at the polymer chain ends. However, the contents of block polyaromatic compounds, which is measured by the oxidative degradation method by I. M. Kolthoff (J. Polymer Sci., 1, 429 (1946), should be less than 10 wt%, preferably less than 5 wt%. When the amount of the long-chain block polyaromatic compound exceeds 10 wt%, a vulcanized product with an inferior resilience, and heat generation is obtained.

The above butadiene polymer can be obtained by first polymerizing 1,3-butadiene alone or a mixture of 1,3-butadiene, and, for example, a vinyl aromatic compound in the presence of at least one kind of a polymerization catalyst system selected from, for example, organic barium, organic strontium, and organic calcium in a hydrocarbon solvent, then reacting with the obtained living polymer having an active terminal group with a tin compound of mono- or difunctionality.

Examples of the abovementioned catalyst systems are the following:

(1) Catalysts comprising an alcholate of barium, strontium, or calcium, an organic aluminum compound, and an organic magnesium compound as described in the Kokai Patent Application Sho 62[1987]-35,401.

(2) Catalysts comprising a barium alcholate, and organic lithium as described in the Kokai Patent Application Sho 56[1981]-45,401,

(3) Catalysts comprising a conjugated complex of barium, strontium, or calcium with organic aluminum, and Lewis base, a lithium alcholate, or lithium phenolate as described in the

Kokai Patent Application Sho 60[1985]-2,323 or Kokai Patent Application Sho 56[1981]-157,409,

(4) Catalysts comprising alcoholates or phenolates of organic lithium/barium, organic aluminum, and lithium diethylene glycol monoalkyl ether or lithium salt of 2-N-dialkylaminoethanol, as described in the Kokai Patent Application Sho 57[1982]-34,843

(5) Catalysts comprising a alcoholate, phenolate, or carboxylic acid salt of organic lithium/barium, and organic aluminum or organic zinc, as described in the Kokai Patent Application Sho 56[1981]-157,411 or Sho 56[1981]-157,410,

(6) Catalysts comprising an alcoholate or phenolate of barium, organic lithium, organic magnesium, and organic aluminum as described in Sho-56[1981]-11,296 or Sho 60[1985]-26,406, and

(7) Catalysts comprising a barium alcoholate, and organic magnesium as described in the Kokai Patent Application Sho 52[1977]-48,910 or Sho 50[1975]-123,628.

A preferable catalyst composition in the production of butadiene polymers used in this invention mainly comprises (a) an organic magnesium compound, and/or an organic alkali metal compound (hereafter referred to as (a) component'), (b) organic alkaline earth metal compound (hereafter referred to as (b) component'), and (c) organic aluminum compound (hereafter referred to as (c) component').

As an example of an organic magnesium compound which is one of two compounds used in the component (a), dialkylmagnesium compounds, diallylmagnesium compounds, and alkylmagnesium compounds can be mentioned. A more detailed list mentions substances, such as dimethylmagnesium, dipropylmagnesium, dibutylmagnesium, ethylbutylmagnesium,

ethylhexylmagnesium, dihexylmagnesium, dioctylmagnesium, didecylmagnesium, didodecylmagnesium, dicyclohexylmagnesium, dicyclopentylmagnesium, diphenylmagnesium, ditolylmagnesium, ethylmagnesium bromide, ethylmagnesium chloride, allylmagnesium bromide, propylmagnesium bromide, n-butylmagnesium chloride, phenylmagnesium bromide, phenylmagnesium iodide, etc.

Alkyl lithium such as ethyllithium, propyllithium, n-butyllithium, sec-butyllithium, t-butyllithium, hexyllithium, 1,4-dilithiobutane, the reaction product of butyllithium, and divinylbenzene, alkylated lithium, phenyllithium, stilbenelithium, isopropenylbenzenedilithium, sodium naphthalene, potassium naphthalene, and lithium naphthalene serve as examples of the organic alkali metal compound, used as a compound in the (a) component.

The organic magnesium compounds or organic alkali metal compound, which are the compounds used in component (a), can be used alone or as a mixture.

Although the amount used of component (a) varies depending on the molecular weight, and Mooney viscosity of the butadiene polymer, it is usually 0.05-10 mmol, preferably 0.1-8 mmol per 100 g monomer.

Organic alkaline earth metal compounds (excluding the above mentioned magnesium compounds) used in component (b), are organic metal compounds of barium, calcium, or strontium. More precisely, barium compounds such as barium dimethoxide, barium diethoxide, barium diisopropoxide, barium di-n-butoxide, barium di-sec-butoxide, barium di-tert-butoxide, barium di-(1,1-dimethylpropoxide), barium di-(1,2-dimethylpropoxide), barium di(1,1-dimethylbutoxide), barium di(1,1-dimethylpentoxide), barium di(2-ethylhexanoxide), barium

di(1-methylheptoxide), barium diphenoxide, barium di(p-methylphenoxyde), barium di(p-butylphenoxyde), barium di(o-methylphenoxyde), barium di(p-octylphenoxyde), barium di(p-nonylphenoxyde), barium di(p-dodecylphenoxyde), barium di( $\alpha$ -naphthoxide), barium (o-methoxyphenoxyde), barium di(m-methoxyphenoxyde), barium di(p-methoxyphenoxyde), barium (o-ethoxyphenoxyde), and barium di(4-methoxy-1-naphthoxide) can be mentioned. Especially, compounds described in the structure (I) (in which  $R_1-R_5$  is the hydrogen atom or the  $C_{1-20}$  alkyl or the alkoxy group) are preferred in terms of properties of the polymers. A partially hydrolyzed compound, in which 0.1-0.5 Eq of an alkoxy group or a phenoxy group (per barium atom) are substituted with the hydroxyl group, may be used as well.

A calcium compound or strontium compound which corresponds to the above barium compounds can also be mentioned.

The amount of the used component (b) is 0.01-20 Eq, preferably 0.1-10 Eq per 1 g atom of the metal atoms in the magnesium compound or organic alkali metal compound.

The organic aluminum compound, which is used in component (c), is a compound described by the general formula  $AlR^6R^7R^8$  (in which,  $R^6$ ,  $R^7$ , and  $R^8$  are hydrogen or  $C_{1-8}$  hydrocarbon, and they can be the same or different, although they cannot all be hydrogens at the same time). More precisely, trimethylaluminum, triethylaluminum, triisopropylaluminum, tributylaluminum, triisobutylaluminum, trihexylaluminum, tricyclohexylaluminum, diisobutylaluminum hydride, diethylaluminum hydride, dipropylaluminum hydride, ethylaluminum dihydride, propylaluminum dihydride, and isobutylaluminum dihydride can be mentioned.

The amount of used component (c) is 0.02-2 Eq, preferably 0.5-1.0 Eq per 1 g atom of metal atoms in the magnesium compound or organic alkali metal compound.

As another catalyst components other than components (a), (b), and (c), conjugated diene can be used in an amount of 0.05-20 mol per mole of component (a).

As conjugated dienes used in the preparation of the catalyst, isoprene, 1,3-butadiene, , and 1,3-pentadiene, etc., are used. Although the conjugated diene is not essential as a catalyst component, the catalyst activity is improved by using these.

The catalyst is prepared by reacting components (a)-(c) which are dissolved, for example, in an inert organic solvent, optionally in the presence of conjugated diene. During the process, the order of addition is optional. These components are preferably premixed, reacted, and aged to improve the polymerization activity, and to shorten the induction period in polymerization. However, the catalyst components can be directly, and successively added to the solvent, and monomer.

As polymerization solvents, inert organic solvents, for example aromatic hydrocarbon solvents such as benzene, toluene, and xylene, aliphatic hydrocarbons such as n-pentane, n-hexane, heptane, n-butane, 2-methyl-butene-1, and 2-methyl-butene-2, and alicyclic hydrocarbons, such as methylcyclopentane, and cyclohexane, can be used.

The polymerization temperature is 30-150°C, preferably 50-100°C to maintain a high polymerization activity, and to prevent deactivation of active polymer chain ends. Polymerization can be carried out by the batch or continuous method and either isothermally or adiabatically.

The monomer concentration in the solvent is usually 5-50 wt%, preferably 10-35 wt%.

During preparation of the polymer, it is necessary to minimize the incorporation of impurities such as oxygen, water, and carbon dioxide which deactivate the catalyst system, and polymer.

In this invention, living butadiene polymers are formed using the above catalyst system in an inert organic solvent.

The composition of this invention is prepared by reacting a butadiene polymer containing living active terminal group with a mono-functional or difunctional tin compound, optionally after the addition of ethers or tertiary amines such as dibutyl ether, tetrahydrofuran, dimethoxyethane, dimethoxybenzene, ethylene glycol dibutyl ether, pyridine, and N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine as necessary to give a butadiene polymer, a part or majority of which are unbranched tin adducts.

The improvement of the mechanical properties, such as resilience, abrasion resistance, and low heat generation, can be observed by the above modification.

The monofunctional or difunctional tin compound used in this invention has the general formula (II) as shown below.

$\text{Sn}(\text{R}')\text{a}(\text{R}'')\text{b}(\text{X})\text{c}$  (In this formula, R' is the alkyl group, R'' is the aryl or benzyl group. X is the functional group selected from a halogen atom, alkoxy group, and carboxyl group with a, b, c being integer of 0, 1, or higher,  $\text{a}+\text{b}+\text{c} = 4$ , c being 1 or 2, and a + b being  $>2$ .)

As examples of tin compounds, triphenyltin chloride, diphenyltin dichloride, tri-o-tolyltin chloride, tri-m-tolyltin chloride, triphenyltin bromide, tribenzyltin chloride,

dibenzyltin dichloride, benzylphenyltin dichloride, tributyltin chloride, dibutyltin dichloride, trimethyltin chloride, dimethyltin dichloride, tributyltin bromide, triphenyltin phenoxide, triphenyltin stearate, triphenyltin laurate, tripheyltin octoate, triphenyltin oleate, diphenyltin dilaurate, diphenyltin distearate, diphenyltin dioctoate, diphenyltin dioleate, tributyltin stearate, tributyltin laurate, tributyltin octoate, dibutyltin distearate, dibutyltin dilaurate, dibutyltin dioctoate, dioctyltin distearate, and dioctyltin dilaurate can be mentioned. These tin compounds can be used alone or in combination.

By the addition of tin compounds in an amount of 0.2-10 Eq, preferably 0.5-5 Eq (using halogen atoms as standard) per 1 g atom Eq of a magnesium atom or alkali metal atom in the component (a), the ratio of unbranched polymers in the butadiene polymer can be adjusted to 20 wt% or more. When the amount is less than 0.2 Eq, the obtained vulcanized product exhibits an insufficient heat generation property, and resilience. When the amount exceeds 2.0 Eq, the amount of unreacted tin compounds increases, resulting in an unsatisfactory heat generation, and resilience of the vulcanized product.

A branched polymer can be incorporated in the butadiene polymer in this invention by the addition of a chain-branching agent containing 3 functional groups or more in an amount of less than 2 Eq (using a halogen atom as standard) per 1 g atom Eq of magnesium atoms or alkali metal atoms in the component (a).

As examples of chain-branching agents with a functionality of 3 or more, tin tetrachloride, monobutyltin trichloride, silicon tetrachloride, diethyl adipate, divinylbenzene, germanium tetrachloride, epoxylated soybean oil, tolylene diisocyanate, ,

and diphenylmethane diisocyanate can be mentioned. Preferably, tin tetrachloride, and monobutyltin trichloride, which forms polymer containing carbon-tin bonds, are used.

The reaction temperature of the above butadiene living polymer, and the tin compound is usually room temperature to 120°C, preferably 50-100°C. The reaction time is usually several to several h.

After completion of the reaction, polymers are first obtained first by removing the solvent by introducing steam into the polymer solution or adding a poor solvent such as methanol to precipitate the polymer, followed by drying the polymer using a heat roll or with reduced pressure.

The butadiene polymer can also be obtained by direct removal of the solvent from the polymer solution under reduced pressure.

The composition of this invention comprises the above mentioned butadiene polymer alone or a blend with other synthetic rubber or natural rubber as raw rubber, which is optionally an oil-extender with a processing oil, and mixed with carbon black as a filler, vulcanizing agent, vulcanizing aid (and processing aid), and vulcanization accelerator, which are conventional additives for vulcanized rubber.

It is necessary to incorporate the above butadiene polymer of this invention in the raw rubbers in an amount of 20 wt% or more, preferably 30 wt% or more to manifest excellent properties of the above butadiene polymer of this invention.

As examples of other synthetic rubber that can be used as a blend, cis-1,4-polyisoprene, emulsion-polymerized styrene-butadiene copolymer, solution-polymerized styrene-butadiene copolymer, low cis-1,4-polybutadiene, high-cis-1,4-polybutadiene, ethylene-propylene-diene copolymer,

chloroprene, halogenated butyl rubber, acrylonitrile-butadiene rubber (NBR), etc., can be mentioned.

As examples of processing oil that may be used as an oil extender, paraffinic, naphthenic, and aromatic oil can be mentioned. When tensile strength, and abrasion resistance are essential for usage, aromatic oil is used. When resilience, and low-temperature properties are essential for usage, naphthenic oil or paraffin oil is used. The optimum amount to be used is 0-80 parts by weight per 100 parts raw rubber, preferably 20-60 parts by weight. When the amount to be used exceeds 80 part by weights, tensile strength, and resilience of the vulcanized rubber becomes extremely low.

As carbon black, HAF, ASA, FEF carbon black etc. are used. Preferably, carbon black with iodine absorption (IA) of 60 mg/g or more, and dibutyl phthalate oil absorption (DBP) of 80 mg/100g or more is used. The amount of carbon black to be used is 35-100 parts by weight per 100 parts by weight raw rubber, preferably 40-80 parts by weight. When the amount to be used is less than 35 parts by weight, tensile strength, and abrasion resistance of the vulcanized product are not sufficient. When the amount exceeds 100 parts by weight, deterioration of properties such as resilience, and heat generation is observed.

As vulcanization agent, sulfur is used. The amount of sulfur to be used is 0.1-3 parts by weight per 100 parts by weight raw rubber, preferably 0.5-2 parts by weight. When the amount is less than 0.1 parts by weight, tensile strength, abrasion resistance, and resilience of the vulcanized rubber are lowered. When the amount exceeds 3 parts by weight, the product loses rubber elasticity due to hardening.

As vulcanization, and processing aids, stearic acid is generally used. The amount to be used is 0.5-5 parts by weight per 100 parts by weight raw rubber.

There is no restriction in the use of the vulcanization accelerator. As examples of preferable vulcanization accelerator, sulfenamides, guanidines, and thiurams such as M (2-mercaptopbenzothiazole), DM (dibenzothiazolyl disulfide), and CZ (N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide) can be mentioned. The amount to be used is 0.05-2 parts by weight per 100 parts by weight raw rubber.

Other additives than carbon black, can be added to the composition of this invention, as necessary. For example, fillers such as silica, calcium carbonate, and titanium oxide, additives such as zinc oxide, antioxidants, and antiozonants can be added.

The composition of this invention is obtained by kneading using a kneader such as roll, and internal mixer. After the processing, the composition is vulcanized at 130-200°C for a specified period of time. The product is used for tire application such as tire treads, under treads, carcasses, sidewalls, and bead parts, and other industrial applications such as hoses, belts, shoe soles, window frames, sealing compositions, vibration-proof rubber, etc. Among these applications, it is preferably used as a rubber for tire treads.

#### Function

It is not clear why the vulcanized composition of butadiene polymer of this invention exhibits an excellent heat generation and resilience property, as well as abrasion resistance. It is postulated that the tin-carbon bonds in the polymer, which is

incorporated in the polymer in a large amount, are cut during kneading process, resulting in the increase in the interaction between the polymer, and the carbon black. It is further postulated that since the butadiene polymer used in this invention has high trans contents, and low vinyl contents, it exhibits hysteresis loss when the polymer chain is stretched at a high degree due to stretching crystallization.

#### Example

This invention is explained in more detail by Examples. This invention is not restricted to examples as long as they are within the principle of this invention.

In examples, parts, and % indicate parts by weight, and wt%, unless specifically mentioned.

Furthermore, the measurements are based on the following methods.

Mooney viscosity was conducted under the conditions of a preheating time of 1 min, a measurement time of 4 min, and a temperature of 100 °C (according to JIS K 6300).

The microstructure of the polymer was based on the IR spectroscopy method (Morello method).

The ratio of branched polymers (that is, the ratio of unbranched polymers) was estimated by the changes in the Mooney viscosity before, and after the reaction of the freshly prepared living polymer using the catalyst with the tin compound or confirmed by GPC analysis, and IR analysis after the model reaction of the polymer with number-average molecular weight of several thousands.

The contents of tin atoms in the polymer was measured by the atomic absorption spectroscopy method.

The property evaluation of the vulcanized product was carried out after the raw rubber was mixed with other ingredients according to the following Formula A to form a composition. The composition was kneaded using 230-cc Brabender, and a 6-inch roll, and vulcanized at 145°C for 18 min.

1 配合处方	2(部)
3 原料ゴム	1 0 0
4 カーボンブラック (HAF)	5 0
5 ステアリン酸	2
6 亜鉛華	3
7 老化防止剤 (810NA) **	1
8 ~ (TP) **	0. 8
9 加硫促進剤 (DPG) **	0. 6
10 ~ (DM) **	1. 2
11 イオウ	1. 5

Key: 1 Formula  
 2 Parts  
 3 Raw rubber  
 4 Carbon black (HAF)  
 5 Stearic acid  
 6 Zinc oxide  
 7 Antidegradant (810NA) \*1  
 8 Antidegradant (TP) \*2  
 9 Vulcanization accelerator (DPG) \*3  
 10 Vulcanization accelerator (DM) \*4  
 11 Sulfur  
 \*1) N-phenyl-N'-isopropyl-p-phenylenediamine

- \*2) Sodium dibutyldithiocarbamate
- 3\*) Diphenylguanidine
- 4\*) Dibenzothiazoyl disulfide

Tensile strength was measured according to JIS K 6301.

Resilience was measured by Dunlop tripsometer at 80°C.

The Lanborne [transliteration] abrasion index was measured under the conditions of load 4.5 kg, degree of slippage 25%, and the amount of abrasion 20 mg/min using a Lanborne type abrasion testing machine. The measurement was conducted at room temperature. A higher index number indicates a better abrasion resistance.

Internal loss ( $\tan \delta$ ) was measured by the dynamic spectrometer (Rheometric Co., U.S.A.) under the conditions of dynamic strain 0.1% during stretching, and a frequency of 10 Hz at 50°C.

#### Application Examples 1-7, and Comparison Examples 1-3

To a 7-L reactor equipped with a mixer, and jacket which had been dried, and replaced with nitrogen, purified, and dried 1,500 g cyclohexane, 350 g 1,3-butadiene, and 150 g styrene were introduced.

The catalyst composition of dibutylmagnesium, triethylaluminum, and tert-butoxybarium which had been premixed in amounts described in Table I, and aged at 80 deg for 20 min was introduced to the above reactor, and the monomer mixture was polymerized at 70 °C for 30 h . At this stage, the degree of polymerization reached about 83%. At this point, 10 mmol of tetrahydrofuran, and the monofunctional or difunctional tin

compound, shown in Table 1, was added, and the reaction was continued for another hour at 70°C.

Then, 2,6-tert-butyl-p-cresol was added to the polymer solution in an amount of 0.5 g per 100 g polymer. After the removal of the solvent by steam stripping, the product was roll-dried at 110°C to polymers A-E (Application Examples 1-5), and polymers F-G (Comparison Examples 1-2). The results of the polymerization are shown in Table 1.

Then, polymers A-G alone (Application Examples 1-5, Comparison Examples 1-2), a raw rubber blend of 70 parts polymer A, and 30 parts natural rubber (RSS #1, hereafter referred to as 'NR') (Application Example 6), a raw rubber blend of 70 parts polymer A, and 30 parts emulsion-polymerized styrene-butadiene copolymer rubber (JSR SBR 1500, from Nippon Synthetic Rubber, bonded styrene contents 23.5%, Mooney viscosity 52, hereafter referred to as 'E-SBR') (Application Example 7), or solution-polymerized styrene-butadiene copolymer rubber (Tafuden 1000R from Asahi Kasei Co., bonded styrene contents 18%, trans-1,4 contents 52%, vinyl contents 13%, cis-1,4-contents 35%, and Mooney viscosity 45, hereafter referred to as 'E-SBR') (Comparison Example 3) was mixed with other ingredients according to the Formula A, kneaded with 230-cc Brabender, and 6-inch roll, and vulcanized at 145 °C for 18 min to give a vulcanized product. The results of property testing are shown in Table III.

Application Examples 8-11, and Comparison Example

To a 7-L reactor equipped with a mixer, and jacket, which had been dried, and replaced with nitrogen, 1,500g cyclohexane, total amounts of styrene described in Table III, and half of the

amount of 1,3-butadiene described in Table III were introduced. In Application Examples 8-10, the remaining amounts of 1,3-butadiene were introduced to the reactor 30 min after the start of the polymerization at the rate of 1.3 g/min. In Example 11, total amounts of 1,3-butadiene were introduced at the start of polymerization.

Then, a catalyst composition, prepared by mixing the reaction product of 1.1 mmol barium dinonylphenoxide, and 4.4 mmol triethylaluminum with the reaction product of 3.3 mmol n-butyllithium, and 2.2 mmol lithium salt of N, N-diethylaminoethanol, and aging the above mixture at 80 deg. for 1 h, was added to the above reactor, and the polymerization was carried out at 70 deg. for 3 h. The degrees of polymerization are shown in Table 3. To this polymer solution, 0.1 mmol tin tetrachloride, and 0.5 mmol triphenyltin were added, and the reaction was carried out at 70°C for 20 min.

The polymers H-K (Examples 8-11), and polymer L (Comparison Example 4) were prepared following the same procedure as Examples 1-5. The analytical results of obtained polymers are shown in Table III, and the properties of vulcanized products are shown in Table IV.

In Table IV, raw rubber comprising 70 parts polymer obtained in Application Examples 8-11 or Comparison Example 4, and 30 parts emulsion-polymerized SBR (JSR SBR 1500, hereafter referred to as 'SBR') was used.

Table I

実験番号	重合体 名前	触媒の種類/量 (ミリモル)			重合 率/率 %	スズ化合物の種類 /量 (ミリモル)	ムーニー 粘度 指数	結合スチレン %	重合体のミクロ構造 (%)			スズ原子の 含量 10 (ppm)	非分岐状 態化合物の 割合 11
		2	3	7					8	9	10		
実験11 12	A	ジブチル マグネシウム 14.2	トリエチル アルミニウム 15.0.8	ジーテーブト キシバリウム 16.0.84	83	トリフェニルスズ クロライド 0.84 18	57	15	82	6	210	100	
実験12 13	B	ジブチル マグネシウム 14.2	トリエチル アルミニウム 20.0.8	ジーテーブト キシバリウム 16.0.84	83	トリブチルスズク ロライド 0.84 19	50	15	82	6	210	100	
実験13 14	C	ジブチル マグネシウム 14.2	トリエチル アルミニウム 20.0.8	バリウムジノ ニルフェノキ シド/0.84	80	ジブチルスズジラ クレート 0.84 20	51	15	81	6	200	85	
実験14 15	D	ジブチル マグネシウム 14.5.0	トリエチル アルミニウム 20.0.9	ジーテーブト キシバリウム 16.1.0	83	トリフェニルスズ クロライド/0.6 四塩化スズ/0.1	21	59	17	84	6	180	85
実験15 16	E	ジブチル マグネシウム 14.2	トリエチル アルミニウム 20.0.8	ジーテーブト キシバリウム 16.0.84	83	トリフェニルスズ クロライド 0.30 18	59	15	82	6	80	100	
比較11 13	F	ジブチル マグネシウム 14.2	トリエチル アルミニウム 15.0.8	ジーテーブト キシバリウム 16.0.84	83	トリフェニルスズ クロライド 0.15 18	59	15	82	6	40	100	
比較12 13	G	ジブチル マグネシウム 14.5.0	トリエチル アルミニウム 15.0.9	ジーテーブト キシバリウム 16.1.0	83	四塩化スズ	57	17	83	6	25	80	

Key:

- 1 Name of polymer
- 2 Type of catalyst/amount (mmol)
- 3 Degree of polymerization
- 4 Type of tin compound/amount (mmol)
- 5 Mooney viscosity
- 6 Bonded styrene
- 7 Microstructure of polymer (%)
- 8 Trans-1,4
- 9 Vinyl
- 10 Contents of tin atom (ppm)
- 11 Ratio of unbranched polymer (%)
- 12 Application Example
- 13 Comparison Example
- 14 Dibutylmagnesium
- 15 Triethylaluminum
- 16 Di-tert-butoxybarium
- 17 Barium dinonylphenoxide
- 18 Triphenyltin chloride
- 19 Tributyltin chloride

20 Dibutyltin dilaurate  
 21 Triphenyltin chloride/ 0.6 // tin tetrachloride/0.1  
 22 Tin tetrachloride

Table II

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1	比較例2	比較例3
原料ゴム種類/部 3	A/100	B/100	C/100	D/100	E/100	A/70 NR/30	A/70 E-SBR/30	F/100	G/100	S-SBR /100
4 配合物ムーニー粘度	129	128	129	105	128	105	100	128	120	92
5 加硫物の力学性 6 300%モジュラス (kg.f/cm <sup>2</sup> )	163	166	166	160	165	159	158	163	162	169
7 引張強さ (kg.f/cm <sup>2</sup> )	260	260	260	260	257	290	270	249	249	220
8 伸び (%)	480	485	480	490	480	530	510	460	440	380
9 反応性 (%)	76	77	77	75	76	76	74	73	73	71
10 ランボーン摩耗指数	130	131	135	129	125	125	130	110	110	100
tan δ	0.097	0.094	0.096	0.095	0.099	0.092	0.098	0.112	0.110	0.125

Key: 1 Application Example  
 2 Comparison Example  
 3 Type of raw rubber/parts  
 4 Mooney viscosity of composition  
 5 Properties of the vulcanized product  
 6 300% modulus (kg.f/cm<sup>2</sup>)  
 7 Tensile strength (kg.f/cm<sup>2</sup>)  
 8 Elongation (%)  
 9 Resilience (%)  
 10 Lanborne abrasion index

Table III

	重合体 名称 1	① 仕込みモノマー量 (g)		重合 度 (%) 50.5	ムーニー 粘度 6	結合スチレン 7 (%)	② 重合体のミクロ構造 (%)		スズ原子の 含量 11 (ppm)	分子量分布 Mw/ Mn 12	非分岐状 重合体の 割合 13	
		スチレン 3	1,3-ブタジエン 4				トランス-1,4 9	10 ビニル 7				
14	実施例18	H	100	400	93	45	15	78	7	150	1.9	80
14	実施例19	I	150	350	90	49	26	76	7	155	2.0	82
14	実施例10	J	225	275	81	52	35	75	8	170	2.1	87
14	実施例11	K	0	500	97	40	0	82	7	140	1.9	75
15	比較例4	L	270	230	75	58	42	75	7	170	2.1	90

Key:

- 1 Name of the polymer
- 2 Amount of monomer (g)
- 3 Styrene
- 4 1,3-Butadiene
- 5 Degree of polymerization
- 6 Mooney viscosity
- 7 Bonded styrene (%)
- 8 Microstructure of the polymer (%)
- 9 Trans-1,4
- 10 Vinyl
- 11 Contents of tin atom (ppm)
- 12 Molecular weight distribution (Mw/Mn)
- 13 Ratio of unbranched polymer (%)
- 14 Application Example
- 15 Comparison Example

Table IV

	実施例 1/8	実施例 1/9	実施例 1/10	実施例 1/11	比較例 2/4
原料ゴム種類/部 3	H /70 SBR/30	I /70 SBR/30	J /70 SBR/30	K /70 SBR/30	L /70 SBR/30
配合物 ムーニー粘度 4	105	110	114	99	119
5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103 104 105 106 107 108 109 110 111 112 113 114 115 116 117 118 119 120 121 122 123 124 125 126 127 128 129 130 131 132 133 134 135 136 137 138 139 140 141 142 143 144 145 146 147 148 149 150 151 152 153 154 155 156 157 158 159 160 161 162 163 164 165 166 167 168 169 170 171 172 173 174 175 176 177 178 179 180 181 182 183 184 185 186 187 188 189 190 191 192 193 194 195 196 197 198 199 200 201 202 203 204 205 206 207 208 209 210 211 212 213 214 215 216 217 218 219 220 221 222 223 224 225 226 227 228 229 230 231 232 233 234 235 236 237 238 239 240 241 242 243 244 245 246 247 248 249 250 251 252 253 254 255 256 257 258 259 2510 2511 2512 2513 2514 2515 2516 2517 2518 2519 2520 2521 2522 2523 2524 2525 2526 2527 2528 2529 2530 2531 2532 2533 2534 2535 2536 2537 2538 2539 2540 2541 2542 2543 2544 2545 2546 2547 2548 2549 2550 2551 2552 2553 2554 2555 2556 2557 2558 2559 25510 25511 25512 25513 25514 25515 25516 25517 25518 25519 25520 25521 25522 25523 25524 25525 25526 25527 25528 25529 25530 25531 25532 25533 25534 25535 25536 25537 25538 25539 25540 25541 25542 25543 25544 25545 25546 25547 25548 25549 255410 255411 255412 255413 255414 255415 255416 255417 255418 255419 255420 255421 255422 255423 255424 255425 255426 255427 255428 255429 255430 255431 255432 255433 255434 255435 255436 255437 255438 255439 255440 255441 255442 255443 255444 255445 255446 255447 255448 255449 255450 255451 255452 255453 255454 255455 255456 255457 255458 255459 255460 255461 255462 255463 255464 255465 255466 255467 255468 255469 255470 255471 255472 255473 255474 255475 255476 255477 255478 255479 255480 255481 255482 255483 255484 255485 255486 255487 255488 255489 255490 255491 255492 255493 255494 255495 255496 255497 255498 255499 2554100 2554101 2554102 2554103 2554104 2554105 2554106 2554107 2554108 2554109 2554110 2554111 2554112 2554113 2554114 2554115 2554116 2554117 2554118 2554119 25541100 25541101 25541102 25541103 25541104 25541105 25541106 25541107 25541108 25541109 25541110 25541111 25541112 25541113 25541114 25541115 25541116 25541117 25541118 25541119 255411100 255411101 255411102 255411103 255411104 255411105 255411106 255411107 255411108 255411109 255411110 255411111 255411112 255411113 255411114 255411115 255411116 255411117 255411118 255411119 2554111100 2554111101 2554111102 2554111103 2554111104 2554111105 2554111106 2554111107 2554111108 2554111109 2554111110 2554111111 2554111112 2554111113 2554111114 2554111115 2554111116 2554111117 2554111118 2554111119 25541111100 25541111101 25541111102 25541111103 25541111104 25541111105 25541111106 25541111107 25541111108 25541111109 25541111110 25541111111 25541111112 25541111113 25541111114 25541111115 25541111116 25541111117 25541111118 25541111119 255411111100 255411111101 255411111102 255411111103 255411111104 255411111105 255411111106 255411111107 255411111108 255411111109 255411111110 255411111111 255411111112 255411111113 255411111114 255411111115 255411111116 255411111117 255411111118 255411111119 2554111111100 2554111111101 2554111111102 2554111111103 2554111111104 2554111111105 2554111111106 2554111111107 2554111111108 2554111111109 2554111111110 2554111111111 2554111111112 2554111111113 2554111111114 2554111111115 2554111111116 2554111111117 2554111111118 2554111111119 25541111111100 25541111111101 25541111111102 25541111111103 25541111111104 25541111111105 25541111111106 25541111111107 25541111111108 25541111111109 25541111111110 25541111111111 25541111111112 25541111111113 25541111111114 25541111111115 25541111111116 25541111111117 25541111111118 25541111111119 255411111111100 255411111111101 255411111111102 255411111111103 255411111111104 255411111111105 255411111111106 255411111111107 255411111111108 255411111111109 255411111111110 255411111111111 255411111111112 255411111111113 255411111111114 255411111111115 255411111111116 255411111111117 255411111111118 255411111111119 2554111111111100 2554111111111101 2554111111111102 2554111111111103 2554111111111104 2554111111111105 2554111111111106 2554111111111107 2554111111111108 2554111111111109 2554111111111110 2554111111111111 2554111111111112 2554111111111113 2554111111111114 2554111111111115 2554111111111116 2554111111111117 2554111111111118 2554111111111119 25541111111111100 25541111111111101 25541111111111102 25541111111111103 25541111111111104 25541111111111105 25541111111111106 25541111111111107 25541111111111108 25541111111111109 25541111111111110 25541111111111111 25541111111111112 25541111111111113 25541111111111114 25541111111111115 25541111111111116 25541111111111117 25541111111111118 25541111111111119 255411111111111100 255411111111111101 255411111111111102 255411111111111103 255411111111111104 255411111111111105 255411111111111106 255411111111111107 255411111111111108 255411111111111109 255411111111111110 255411111111111111 255411111111111112 255411111111111113 255411111111111114 255411111111111115 255411111111111116 255411111111111117 255411111111111118 255411111111111119 2554111111111111100 2554111111111111101 2554111111111111102 2554111111111111103 2554111111111111104 2554111111111111105 2554111111111111106 2554111111111111107 2554111111111111108 2554111111111111109 2554111111111111110 2554111111111111111 2554111111111111112 2554111111111111113 2554111111111111114 2554111111111111115 2554111111111111116 2554111111111111117 2554111111111111118 2554111111111111119 25541111111111111100 25541111111111111101 25541111111111111102 25541111111111111103 25541111111111111104 25541111111111111105 25541111111111111106 25541111111111111107 25541111111111111108 25541111111111111109 25541111111111111110 25541111111111111111 25541111111111111112 25541111111111111113 25541111111111111114 25541111111111111115 25541111111111111116 25541111111111111117 25541111111111111118 25541111111111111119 255411111111111111100 255411111111111111101 255411111111111111102 255411111111111111103 255411111111111111104 255411111111111111105 255411111111111111106 255411111111111111107 255411111111111111108 255411111111111111109 255411111111111111110 255411111111111111111 255411111111111111112 255411111111111111113 255411111111111111114 255411111111111111115 255411111111111111116 255411111111111111117 255411111111111111118 255411111111111111119 2554111111111111111100 2554111111111111111101 2554111111111111111102 2554111111111111111103 2554111111111111111104 2554111111111111111105 2554111111111111111106 2554111111111111111107 2554111111111111111108 2554111111111111111109 2554111111111111111110 2554111111111111111111 2554111111111111111112 2554111111111111111113 2554111111111111111114 2554111111111111111115 2554111111111111111116 2554111111111111111117 2554111111111111111118 2554111111111111111119 25541111111111111111100 25541111111111111111101 25541111111111111111102 25541111111111111111103 25541111111111111111104 25541111111111111111105 25541111111111111111106 25541111111111111111107 25541111111111111111108 25541111111111111111109 25541111111111111111110 25541111111111111111111 25541111111111111111112 25541111111111111111113 25541111111111111111114 25541111111111111111115 25541111111111111111116 25541111111111111111117 25541111111111111111118 25541111111111111111119 255411111111111111111100 255411111111111111111101 255411111111111111111102 255411111111111111111103 255411111111111111111104 255411111111111111111105 255411111111111111111106 255411111111111111111107 255411111111111111111108 255411111111111111111109 255411111111111111111110 255411111111111111111111 255411111111111111111112 255411111111111111111113 255411111111111111111114 255411111111111111111115 255411111111111111111116 255411111111111111111117 255411111111111111111118 255411111111111111111119 2554111111111111111111100 2554111111111111111111101 2554111111111111111111102 2554111111111111111111103 2554111111111111111111104 2554111111111111111111105 2554111111111111111111106 2554111111111111111111107 2554111111111111111111108 2554111111111111111111109 2554111111111111111111110 2554111111111111111111111 2554111111111111111111112 2554111111111111111111113 2554111111111111111111114 2554111111111111111111115 2554111111111111111111116 2554111111111111111111117 2554111111111111111111118 2554111111111111111111119 25541111111111111111111100 25541111111111111111111101 25541111111111111111111102 25541111111111111111111103 25541111111111111111111104 25541111111111111111111105 25541111111111111111111106 25541111111111111111111107 25541111111111111111111108 25541111111111111111111109 25541111111111111111111110 25541111111111111111111111 25541111111111111111111112 25541111111111111111111113 25541111111111111111111114 25541111111111111111111115 25541111111111111111111116 25541111111111111111111117 25541111111111111111111118 25541111111111111111111119 255411111111111111111111100 255411111111111111111111101 255411111111111111111111102 255411111111111111111111103 255411111111111111111111104 255411111111111111111111105 255411111111111111111111106 255411111111111111111111107 255411111111111111111111108 255411111111111111111111109 255411111111111111111111110 255411111111111111111111111 255411111111111111111111112 255411111111111111111111113 255411111111111111111111114 255411111111111111111111115 255411111111111111111111116 255411111111111111111111117 255411111111111111111111118 255411111111111111111111119 2554111111111111111111111100 2554111111111111111111111101 2554111111111111111111111102 2554111111111111111111111103 2554111111111111111111111104 2554111111111111111111111105 2554111111111111111111111106 2554111111111111111111111107 2554111111111111111111111108 2554111111111111111111111109 2554111111111111111111111110 2554111111111111111					

trucks, and buses, as well as for sidewalls, belts, and bead parts.